

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-279412

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

---

(51)Int.Cl. C23C 2/06  
C22C 18/00  
C22C 38/00  
C22C 38/02  
C23C 2/28  
C23C 2/40

---

(21)Application number : 2000-092234 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
(22)Date of filing : 29.03.2000 (72)Inventor : HONDA KAZUHIKO  
TAKAHASHI AKIRA  
HATANAKA HIDETOSHI  
KONDO YASUMITSU

---

### (54) Si-CONTAINING GALVANIZED HIGH STRENGTH STEEL SHEET HAVING GOOD CORROSION RESISTANCE AND ITS MANUFACTURING METHOD

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high Si-containing high strength galvanized steel sheet having good a coating property and an excellent corrosion resistance without requiring new equipments, and its manufacturing method.

SOLUTION: A Zn-Al-Fe alloy plating or a Zn-Al-Mg-Fe alloy plating is formed on the surface of a steel sheet containing 0.4-2.0 wt.% Si which is the oxidized state (SiO<sub>2</sub>) in the inner sheet. The inner SiO<sub>2</sub> is produced at the time, the steel sheet is oxidized under atmosphere having 0.9-1.2 fuel/air ratio in the oxidizing zone, and successively is reduced in the reducing zone, under an atmosphere controlled where the Si content (mass %) (CSi), a water partial pressure (PH<sub>2</sub>O) and a hydrogen partial pressure (PH<sub>2</sub>) satisfy the following inequality.  $-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi - 3$ .

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Content of an internal oxidation thing of  $\text{SiO}_2$  forms 3 micrometers or less of layers which are 0.4 to 2.0 mass % in the surface of a steel plate whose content of Si is 0.4 to 2.0 mass % as the 1st layer, moreover -- 0.05 to aluminum:0.5 mass %, seven to Fe:15 mass %, remainder Zn, and inevitable impurities -- corrosion-resistant good Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet making an alloying hot-dip-zincing layer [ from ] form.

[Claim 2]Content of an internal oxidation thing of  $\text{SiO}_2$  forms 3 micrometers or less of layers which are 0.4 to 2.0 mass % in the surface of a steel plate whose content of Si is 0.4 to 2.0 mass % as the 1st layer, moreover -- 0.05 to aluminum:0.5 mass %, 0.05 to Mg:1.0 mass %, seven to Fe:15 mass %, remainder Zn, and inevitable impurities -- corrosion-resistant good Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet making an alloying hot-dip-zincing layer [ from ] form.

[Claim 3]When content of Si gives hot dip zincing to a steel plate which is 0.4 to 2.0 mass %, This steel plate is oxidized in atmosphere of the combustion air ratios 0.9-1.2 in an oxidized zone, After the logarithm  $\log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$  of moisture pressure in a subsequent reducing zone and hydrogen content pressure returns in atmosphere with which a lower type (1) is filled, aluminum: A manufacturing method of good Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of the corrosion resistance according to claim 1 carrying out hot dip zincing in a galvanization bath containing 0.05 - 0.25 mass %, and performing alloying treatment at 460-550 \*\*.

$-0.8 \geq \log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2) \leq 0.5\text{CSi}-3$  -- (1)

However, CSi is a Si content (mass %).

[Claim 4]When content of Si gives hot dip zincing to a steel plate which is 0.4 to 2.0 mass %,

This steel plate is oxidized in atmosphere of the combustion air ratios 0.9-1.2 in an oxidized zone, After the logarithm  $\log(PH_2O/PH_2)$  of moisture pressure in a subsequent reducing zone and hydrogen content pressure returns in atmosphere with which a lower type (1) is filled, aluminum: A manufacturing method of good Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of the corrosion resistance according to claim 2 carrying out hot dip zining in a galvanization bath containing 0.05 to 0.25 mass %, and Mg:0.05 - 1.0 mass %, and performing alloying treatment at 460-550 \*\*.

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi-3 \text{ -- (1)}$$

However, CSi is a Si content (mass %).

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]With respect to Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet and its manufacturing method, in detail, this invention has the outstanding corrosion resistance and relates to a plating steel plate applicable as a steel plate for cars, various the use for building materials, for example, object.

[0002]

[Description of the Prior Art]An alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is one of those which are used best as a corrosion-resistant good plating steel plate. Usually this alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is preheated by a clean heating furnace, after degreasing a steel plate, it performs reduction annealing with a reducing furnace for surface defecation and construction material reservation, immerses in a molten zinc bath after that, and after controlling coating weight, it is manufactured by performing alloying treatment. Thus, since it excels in corrosion resistance, plating adhesion, etc., the manufactured plating steel plate is widely used as the steel plate for cars, or a steel plate for building materials.

[0003]As for a high Si content high intensity steel plate, the defect of plating nature poses a problem among these steel plates. For the improvement of plating nature, after oxidizing so that the thickness of an oxide film may be 400-10000 Å in a clean heating furnace in a steel surface, to JP,55-122865,A, it anneals under the atmosphere containing hydrogen, and the method of plating is indicated. This method controls generation of Si oxide by making an oxidized zone generate a ferric acid-ized film positively, and aims at raising plating adhesion.

[0004]however -- if control of the reducing time of a ferric acid-ized film is difficult in practice by this method and reducing time is too long -- the surface of Si -- concentration being caused, and, since an iron oxide film remains in a steel surface if too short, Poor plating nature cannot be canceled thoroughly and it has the problem that Si oxide generation cannot be controlled

thoroughly. In order to solve this problem, in JP,2-38549,A, the method of performing pre plating before annealing is indicated. However, by this method, equipment of pre plating is needed, when there is no installing space, it cannot adopt, and the production cost rise by pre plating equipment installation is not avoided.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is made that plating nature is good and should provide the corrosion-resistant outstanding high Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet and its manufacturing method, without installing new equipment like pre plating equipment.

[0006]

[Means for Solving the Problem]a result to which this invention persons repeated research wholeheartedly about plating processing of a high intensity steel plate -- the surface of Si, since concentration originates in an outer oxide film of  $\text{SiO}_2$ , By controlling reducing atmosphere appropriately and changing  $\text{SiO}_2$  into an internal oxidation state, it found out that poor plating nature could be prevented. By forming Zn-aluminum-Fe-alloy plating or Zn-aluminum-Mg-Fe-alloy plating in the surface of Si content high intensity steel plate which changed  $\text{SiO}_2$  into an internal oxidation state, it finds out that corrosion-resistant good Si content high intensity hot-dipping steel plate can be obtained, and came to complete this invention.

[0007]That is, the place made into a gist of this invention is as follows.

[0008](1) Content of an internal oxidation thing of  $\text{SiO}_2$  forms 3 micrometers or less of layers which are 0.4 to 2.0 mass % in the surface of a steel plate whose content of Si is 0.4 to 2.0 mass % as the 1st layer, moreover -- 0.05 to aluminum:0.5 mass %, seven to Fe:15 mass %, remainder Zn, and inevitable impurities -- corrosion-resistant good Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet making an alloying hot-dip-zincing layer [ from ] form.

[0009](2) Content of an internal oxidation thing of  $\text{SiO}_2$  forms 3 micrometers or less of layers which are 0.4 to 2.0 mass % in the surface of a steel plate whose content of Si is 0.4 to 2.0 mass % as the 1st layer, moreover -- 0.05 to aluminum:0.5 mass %, 0.05 to Mg:1.0 mass %, seven to Fe:15 mass %, remainder Zn, and inevitable impurities -- corrosion-resistant good Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet making an alloying hot-dip-zincing layer [ from ] form.

[0010](3) When content of Si gives hot dip zincing to a steel plate which is 0.4 to 2.0 mass %, This steel plate is oxidized in atmosphere of the combustion air ratios 0.9-1.2 in an oxidized zone, After the logarithm  $\log (\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$  of moisture pressure in a subsequent reducing zone

and hydrogen content pressure returns in atmosphere with which a lower type (1) is filled, aluminum: A manufacturing method of corrosion-resistant good Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given [ aforementioned ] in (1) paragraph carrying out hot dip zincing in a galvanization bath containing 0.05 - 0.25 mass %, and performing alloying treatment at 460-550 \*\*.

$$-0.8 \geq \log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2) \leq 0.5\text{CSi}-3 \text{ -- (1)}$$

However, CSi is a Si content (mass %).

[0011](4) When content of Si gives hot dip zincing to a steel plate which is 0.4 to 2.0 mass %, This steel plate is oxidized in atmosphere of the combustion air ratios 0.9-1.2 in an oxidized zone, After the logarithm  $\log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$  of moisture pressure in a subsequent reducing zone

and hydrogen content pressure returns in atmosphere with which a lower type (1) is filled, aluminum: A manufacturing method of corrosion-resistant good Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given [ aforementioned ] in (2) paragraphs carrying out hot dip zincing in a galvanization bath containing 0.05 to 0.25 mass %, and Mg:0.05 - 1.0 mass %, and performing alloying treatment at 460-550 \*\*.

$$-0.8 \geq \log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2) \leq 0.5\text{CSi}-3 \text{ -- (1)}$$

However, CSi is a Si content (mass %).

[0012]

[Embodiment of the Invention]This invention is explained in detail below.

[0013]First, Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in this invention makes the thing which made the Zn-aluminum-Fe plating layer form on the high intensity steel plate which is 0.4 to 2 mass %, or a Zn-aluminum-Mg-Fe plating layer form [ content / of Si ].

[0014]The reason which limited aluminum in a Zn-aluminum-Fe plating layer to 0.05 - 0.5 mass % in this invention is for plating adhesion to deteriorate in case of less than 0.05 mass %, when the alloy layer weak against a ferrite interface in which Zn-Fe-alloy-ization progresses too much at the time of alloying treatment progresses too much. Since plating of iron content which a Fe-aluminum-Zn system barrier layer is thickly formed too much, and alloying does not follow at the time of alloying treatment, but is made into the purpose was not obtained when 0.5 mass % was exceeded, the maximum was made into 0.5 mass %.

[0015]The reason which limited Fe in a Zn-aluminum-Fe plating layer to 7 - 15 mass %, It is for forming soft Zn-Fe alloy in the plating surface, and degrading press-forming nature in case of less than 7 mass %, and is for plating adhesion to deteriorate, when an alloy layer weak against a ferrite interface progresses too much if 15 mass % is exceeded.

[0016]Next, the reason which limited aluminum in a Zn-aluminum-Mg-Fe plating layer to 0.05 - 0.5 mass % in this invention is for plating adhesion to deteriorate in case of less than 0.05

mass %, when the alloy layer weak against a ferrite interface in which Zn-Fe-alloy-ization progresses too much at the time of alloying treatment progresses too much. Since plating of iron content which a Fe-aluminum-Zn system barrier layer is thickly formed too much, and alloying does not follow at the time of alloying treatment, but is made into the purpose was not obtained when 0.5 mass % was exceeded, the maximum was made into 0.5 mass %.

[0017]The reason which limited Mg in a Zn-aluminum-Mg-Fe plating layer to 0.05 - 1 mass % is because the yield of the dross under plating bath will increase substantially and operation will become difficult industrially by less than 0.05 mass %, if improvement in the rust-proof nature of a paint scratch is not found but 1 mass % is exceeded.

[0018]The reason which limited Fe in a Zn-aluminum-Fe plating layer to 7 - 15 mass %, It is for forming soft Zn-Fe alloy in the plating surface, and degrading press-forming nature in case of less than 7 mass %, and is for plating adhesion to deteriorate, when an alloy layer weak against a ferrite interface progresses too much if 15 mass % is exceeded.

[0019]In Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet by this invention, The reason which limited the layer whose content of the internal oxidation thing of  $\text{SiO}_2$  is 0.4 to 2.0 mass % to 3 micrometers or less between the high intensity steel plate and the plating layer is for the layer containing the internal oxidation thing of  $\text{SiO}_2$  to become weak, and for a plating layer to exfoliate easily, if it exceeds 3 micrometers.

[0020]The cause that plating is poor is an Si oxide generated to a steel sheet surface within the reducing zone under annealing. In this invention, the reason which limited Si content CSi in steel to 0.4 - 2.0 mass %, The Si concentration in steel which can control generation of Si oxide by this invention is a range below 2.0 mass %, and is because it cannot have intensity with the sufficient steel plate itself if Si concentration becomes less than 0.4 mass %.

[0021]In order for this invention to perform hot dip zincing to a high intensity steel plate, the oxidized zone in a continuous system hot-dipping line is made to generate a thousands of A ferric acid-ized film first. Since Si is not spread easily in the inside of a ferric acid-ized film, thereby, generation of Si oxide is controlled. However, the combustion air ratio of the oxidized zone at the time of making a ferric acid-ized film form is [ 0.9 or more ] required in order to make enough ferric acid-ized films to control formation of Si oxide generate, and the case of less than 0.9 cannot form enough ferric acid-ized films. Since the ferric acid-ized thickness formed within an oxidized zone will be too thick that it stops to be unable to return within the following reducing zone and a plating bath and an oxide film layer will remain under a plating layer if a combustion air ratio exceeds 1.2, plating adhesion will be checked. Therefore, it is necessary to control the combustion air ratio of an oxidized zone in the range of 0.9-1.2.

[0022]Next, in a reducing zone, it is necessary to return under the atmosphere with which the logarithm  $\log (\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$  of moisture pressure and hydrogen content pressure fills a lower

type (1). In a reducing zone,  $N_2$  gas which contains  $H_2$  in the range of 1 - 70 mass % is used. Moisture pressure and hydrogen content pressure ( $PH_2O/PH_2$ ) are controlled by introducing a steam in a furnace.

[0023]The reason for having made  $\log (PH_2O/PH_2)$  less than -0.8 is because the oxide film of the iron generated with the oxidized zone cannot be returned if -0.8 is exceeded. On the other hand, the reason for having made  $\log (PH_2O/PH_2)$  more than 0.5CSi-3 is for external oxidation of Si taking place, and forming the outer oxide film of  $SiO_2$  in a steel sheet surface, and causing poor plating less than [ 0.5CSi-3 ]. Namely, the reducing zone needs to return an iron oxide film and needs to make it the atmosphere which changes  $SiO_2$  into an internal oxidation state. Here, the internal oxidation of Si is a phenomenon in which the oxygen diffused in the steel plate reacts to Si near the surface of an alloy, and deposits an oxide. When the diffusion rate to the inner direction of oxygen is far quicker than the diffusion rate to a way outside Si, an internal oxidation phenomenon has the comparatively high oxygen potential in atmosphere, or when the concentration of Si is low, it happens. Si to the steel sheet surface which is the cause that plating is poor in order for Si to hardly move at this time but to oxidize on that spot -- concentration can be prevented.

[0024]The minimum of aluminum under plating bath was made into 0.05 mass % because the alloy layer weak against a ferrite interface at the time of alloying treatment in which Zn-Fe-alloy-ization progresses too much would progress too much and plating adhesion would deteriorate, if it is less than [ this ]. The maximum of aluminum was made into 0.25 mass %, in order that a Fe-aluminum-Zn system barrier layer might be easy to be formed at the time of plating and alloying might not progress at the time of alloying treatment, if 0.25 mass % was exceeded.

[0025]When making Mg contain further during a plating bath, the minimum of Mg was made into 0.05 mass % because the effect that the rust-proof nature of a paint scratch improves with an alloying facilitatory effect was also accepted. The maximum was made into 1 mass % in order for the yield of the dross under plating bath to increase substantially and to worsen operability remarkably, if this is exceeded.

[0026]Even if nickel, Sb, Pb, Fe, etc. which are usually added as a trace element are included during the plating bath used by this invention, there is no influence in particular in the effect of this invention.

[0027]As for alloying treatment temperature, it is optimal to carry out in 460-550 \*\*. At less than 460 \*\*, if it is hard to follow alloying and exceeds 550 \*\*, alloying will progress too much, a ferrite interface alloy layer will progress too much, and plating adhesion will deteriorate. Although not set in particular about alloying time, it is decided by balance with alloying



temperature, and the range for 10 to 40 seconds is usually suitable on actual operation.

Although not set in particular about plating coating weight, more than  $10 \text{ g/m}^2$  from a corrosion-resistant viewpoint is preferred, and it is desirable from a viewpoint of processability that it is below  $150 \text{ g/m}^2$ . As an Si content steel intensity steel plate of a ground, this invention is applicable also to the high-tensile steel sheet which will carry out hot rolled sheet steel and cold rolled sheet steel and which was made and added further Ti of the usual super-low carbon system, Nb, B, etc.

[0028]

[Embodiment of the Invention]Based on an example, this invention is explained concretely below.

[0029](Example 1) Plating processing which anneals with the pretreating furnace of a continuous system hot-dip-zincing line, and shows the test specimen shown in Table 1 in Table 2 was performed. The combustion air ratio of the oxidized zone of this pretreating furnace was adjusted to 0.95, and the reducing zone was adjusted so that a steam might be introduced into the nitrogen gas 10 mass % Containing hydrogen and the logarithm  $\log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$  of moisture pressure and hydrogen content pressure might be set to -1 - -3.

[0030]

[Table 1]

鋼板 記号	鋼板 種類	化学成分 (mass%)								備考
		C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	
鋼板A	冷延鋼板	0.0018	<u>0.02</u>	0.04	0.016	0.008	0.038	0.003	0.004	Siが本発明範囲外
鋼板B	冷延鋼板	0.072	0.4	0.82	0.01	0.006	0.071	0.082	-	
鋼板C	冷延鋼板	0.005	0.85	0.74	0.012	0.019	0.075	0.058	0.016	
鋼板D	冷延鋼板	0.02	1.62	1.81	0.005	0.003	0.048	0.034	-	
鋼板E	冷延鋼板	0.084	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.018	0.017	
鋼板F	熱延鋼板	0.077	1.47	1.68	0.011	0.002	0.054	0.002	-	

下線付きは本発明範囲外

[0031]

[Table 2]

番号	鋼板 記号	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 log (PH <sub>2</sub> O/PH <sub>2</sub> )	めっき層 (mass%)			内部酸化層 厚さ	めっき 密着性	T S	備 考
				Al	Mg	Fe				
1	鋼板A	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0 μm	合格	不合格	比較例
2	鋼板A	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0 μm	合格	不合格	比較例
3	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0 μm	合格	合格	本発明例
4	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0 μm	合格	合格	本発明例
5	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1 μm	合格	合格	本発明例
6	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1 μm	合格	合格	本発明例
7	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0 μm	合格	合格	本発明例
8	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0 μm	合格	合格	本発明例
9	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1 μm	合格	合格	本発明例
10	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1 μm	合格	合格	本発明例
11	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0 μm	合格	合格	本発明例
12	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0 μm	合格	合格	本発明例
13	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1 μm	合格	合格	本発明例
14	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1 μm	合格	合格	本発明例
15	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3 μm	合格	合格	本発明例
16	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3 μm	合格	合格	本発明例
17	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5 μm	不合格	合格	比較例
18	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5 μm	不合格	合格	比較例
19	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0 μm	合格	合格	本発明例
20	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0 μm	合格	合格	本発明例
21	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1 μm	合格	合格	本発明例
22	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1 μm	合格	合格	本発明例
23	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3 μm	合格	合格	本発明例
24	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3 μm	合格	合格	本発明例
25	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5 μm	不合格	合格	比較例
26	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5 μm	不合格	合格	比較例
27	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0 μm	合格	合格	本発明例
28	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0 μm	合格	合格	本発明例
29	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1 μm	合格	合格	本発明例
30	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1 μm	合格	合格	本発明例
31	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3 μm	合格	合格	本発明例
32	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3 μm	合格	合格	本発明例
33	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5 μm	不合格	合格	比較例
34	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5 μm	不合格	合格	比較例

下線付きは本発明範囲外

[0032] Hot dip zincing contains 460 \*\* of plating bath temperature, and aluminum, or plated them with the hot-dip-zincing bath containing aluminum and Mg, and adjusted plating coating weight to 60 g/m<sup>2</sup> by nitrogen gas wiping. Then, the plating adhesion of the plating steel plate obtained by performing alloying treatment with a 460-550 \*\* alloying furnace was evaluated.

[0033] Plating adhesion inspected powdering and made the rejection the case where the exfoliation width was set to more than 3 mm. The strength test of the steel plate was done according to JIS Z 2201, and considered tensile strength of 350 or more MPa as success. An evaluation result is shown in Table 2.

[0034] As for the numbers 1 and 2, since the Si content of the steel plate A was outside the range of this invention, intensity became a rejection. Internal oxidation layer thickness became the outside of this invention range, and the numbers 17, 18, 25, 26, 33, and 34 are the examples which are inferior in plating adhesion, and all brought a result with good plating adhesion and intensity except these.

[0035] (Example 2) Plating processing which anneals with the pretreating furnace of a continuous system hot-dip-zincing line, and shows the test specimen shown in Table 1 in

Table 3 was performed. The combustion air ratio of the oxidized zone of this pretreating furnace was adjusted to 1.05, and the reducing zone was adjusted so that a steam might be introduced into the nitrogen gas 10 mass % Containing hydrogen and the logarithm  $\log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$  of moisture pressure and hydrogen content pressure might be set to -1.2.

[0036]

[Table 3]

番号	鋼板 記号	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 $\log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$	めっき層 (mass%)		プレス 成形性	めっき 密着性	T S	備 考
				Al	Fe				
1	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	8	合格	合格	不合格	比較例
2	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	不合格	比較例
3	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	12	合格	合格	不合格	比較例
4	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
5	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
6	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
7	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
8	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
9	鋼板 B	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
10	鋼板 B	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
11	鋼板 B	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
12	鋼板 B	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
13	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
14	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
15	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
16	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
17	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
18	鋼板 C	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
19	鋼板 C	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
20	鋼板 C	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
21	鋼板 C	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
22	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
23	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
24	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
25	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
26	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
27	鋼板 D	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
28	鋼板 D	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
29	鋼板 D	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
30	鋼板 D	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
31	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
32	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
33	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
34	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
35	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
36	鋼板 E	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
37	鋼板 E	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
38	鋼板 E	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
39	鋼板 E	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
40	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
41	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
42	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
43	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
44	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
45	鋼板 F	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
46	鋼板 F	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
47	鋼板 F	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
48	鋼板 F	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例

下線付きは本発明範囲外

[0037] Hot dip zincing was plated with the hot-dip-zincing bath containing 460 \*\* of plating bath temperature, and aluminum, and adjusted plating coating weight to  $60\text{g}/[\text{m}]^2$  by nitrogen gas wiping. Then, the press-forming nature and plating adhesion of the plating steel plate which

were acquired by performing alloying treatment with a 460-550 °C alloying furnace were evaluated.

[0038] Press-forming nature did the bead drawing examination in order to investigate galling of plating in press working of sheet metal. A test condition is shown below.

\*\* sample drawing width: -- 30 mm\*\* metallic mold: -- one side --  $\phi$ 4-mm cylinder and an opposite hand -- plate \*\* pressing load: 500 kg\*\* drawing speed: 200 mm/min\*\* oiling: slushing oil spreading [0039] Evaluation of press-forming nature made the rejection what galling generated and the specimen fractured, and considered what was able to be drawn out as success. Plating adhesion inspected powdering nature and made the rejection the case where the exfoliation width was set to more than 3 mm. Intensity of the steel plate was performed according to JIS Z 2201, and considered tensile strength of 350 or more MPa as success. An evaluation result is shown in Table 3.

[0040] Since the Si content of the steel plate A was outside this invention range, intensity was insufficient for the numbers 1-3, and they became a rejection.

[0041] The numbers 4, 13, 22, 31, and 40 are inferior to press-forming nature in the Fe content in a plating layer out of this invention range. The Fe content in a plating layer is [ numbers 8, 17, 26, 35, and 44 ] inferior in plating adhesion out of this invention range.

[0042] The Al content in a plating layer is [ numbers 9, 18, 27, 36, and 45 ] inferior in plating adhesion out of this invention range. The numbers 12, 21, 30, 39, and 48 are inferior to press-forming nature in the Al content and the Fe content in a plating layer out of this invention range.

[0043] Each brought a result with good press-forming nature, plating adhesion, and intensity except these.

[0044] (Example 3) Plating processing which anneals with the pretreating furnace of a continuous system hot-dip-zincing line, and shows the test specimen shown in Table 1 in Table 4 was performed. The combustion air ratio of the oxidized zone of this pretreating furnace was adjusted to 1.05, and the reducing zone was adjusted so that a steam might be introduced into the nitrogen gas 10 mass % Containing hydrogen and the logarithm  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$  of moisture pressure and hydrogen content pressure might be set to -1.2.

[0045]

[Table 4]

番号	鋼板 記号	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 log(PH <sub>2</sub> O/PH <sub>2</sub> )	めっき層 (mass%)			プレス 成形性	めっき 密着性	耐食性	TS	備 考
				Al	Mg	Fe					
1	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	不合格	比較例
2	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
3	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
4	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
5	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
6	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
7	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
8	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
9	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
10	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
11	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
12	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
13	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
14	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
15	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
16	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
17	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
18	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
19	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
20	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
21	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
22	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
23	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
24	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
25	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
26	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例

下線付きは本発明範囲外

[0046] Hot dip zincing contains 460 \*\* of plating bath temperature, and aluminum, or plated them with the hot-dip-zincing bath containing aluminum and Mg, and adjusted plating coating weight to 60 g/m<sup>2</sup> by nitrogen gas wiping. Then, the press-forming nature and plating adhesion of the plating steel plate which were acquired by performing alloying treatment with a 460-550 \*\* alloying furnace were evaluated.

[0047] Press-forming nature did the bead drawing examination in order to investigate galling of plating in press working of sheet metal. A test condition is shown below.

\*\* sample drawing width: -- 30 mm\*\* metallic mold: -- one side -- phi4-mm cylinder and an opposite hand -- plate \*\* pressing load: 500kg\*\* drawing speed: 200 mm/min\*\* oiling: slushing oil spreading

[0048] Evaluation of press-forming nature made the rejection what galling generated and the specimen fractured, and considered what was able to be drawn out as success.

Plating adhesion inspected powdering nature and made the rejection the case where the exfoliation width was set to more than 3 mm.

[0049] After corrosion resistance prepared the sample which cut to 150x70 mm and performed electropainting for cars, and 20 micrometers of electrostatic coating [ 80 micrometers of ], respectively and gave the cross cut by the cutter, marks attachment which shows the rust generation state after CCT30 cycle below estimated it.

[0050] CCT made one cycle SST2hr-> dry 4hr-> humidity 2hr. Marks considered more than \*\* as success.

[0051] (Rust generation state)

O : -- less than [ not less than 5% of less than 5% of rust generating O: rust generating 10% ]

\*\* : -- more than less than [ more than rust generating 10%30% ] x:30% [0052] Intensity of the steel plate was performed according to JIS Z 2201, and considered tensile strength of 350 or more MPa as success. An evaluation result is shown in Table 4.

[0053] Since the Si content of the steel plate A was outside this invention range, intensity was insufficient for the number 1 and it became a rejection. In this invention, the rust-proof nature of the paint scratch improved by adding Mg in a plating layer.

[0054] (Example 4) The continuous system hot-dipping line was used and plating nature when plated with the conditions shown in Table 5 to cold rolled sheet steel or hot rolled sheet steel was evaluated. When poor plating, such as un-plating, occurred for a product, evaluation of plating nature inspected the powdering nature of the product, and made the rejection the case where the exfoliation width was set to more than 3 mm. After powdering nature stuck the tape on the plating steel plate, it was bent 180 degrees, was returned, stripped the tape, and evaluated the width of plating adhering to a tape as exfoliation width. A result is shown in Table 5.

[0055]

[Table 5]

番号	鋼板種類	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 log (PH <sub>2</sub> O/PH <sub>2</sub> )	鋼板中 Si含有量	めっき浴 (mass%)		評価	備考
					Al濃度	Mg濃度		
1	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
2	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.6%	0.1	-	合格	本発明例
3	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.8%	0.1	-	合格	本発明例
4	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.5%	0.1	-	合格	本発明例
5	冷延鋼板	1.05	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
6	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
7	冷延鋼板	0.8	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
8	冷延鋼板	0.9	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
9	冷延鋼板	1	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
10	冷延鋼板	1.1	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
11	冷延鋼板	1.2	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
12	冷延鋼板	1.5	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
13	冷延鋼板	1.05	-0.6	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
14	冷延鋼板	1.05	-0.8	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
15	冷延鋼板	1.05	-1.0	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
16	冷延鋼板	1.05	-1.5	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
17	冷延鋼板	1.05	-2.0	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
18	冷延鋼板	1.05	-2.6	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
19	冷延鋼板	0.9	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
20	冷延鋼板	1.2	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
21	冷延鋼板	1.5	-1.2	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
22	冷延鋼板	1.05	-0.6	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
23	冷延鋼板	1.05	-0.8	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
24	冷延鋼板	1.05	-2.0	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
25	冷延鋼板	1.05	-3.0	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
26	冷延鋼板	1.05	-3.2	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
27	冷延鋼板	0.9	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
28	冷延鋼板	1.2	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
29	冷延鋼板	1.5	-1.2	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
30	冷延鋼板	1.05	-0.6	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
31	冷延鋼板	1.05	-0.8	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
32	冷延鋼板	1.05	-2.0	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
33	冷延鋼板	1.05	-2.2	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
34	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.02	-	不合格	比較例
35	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.05	-	合格	本発明例
36	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.2	-	合格	本発明例
37	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.25	-	合格	本発明例
38	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.3	-	不合格	比較例
39	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	0.1	合格	本発明例
40	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	0.5	合格	本発明例
41	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	1	合格	本発明例
42	熱延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	-	合格	本発明例

下線付きは本発明範囲外

[0056] Since the combustion air ratio in an oxidized zone was outside this invention range, enough ferric acid-ized films could not be formed, but un-plating occurred, and the number 7 became a rejection. Since a combustion air ratio was outside this invention range, the numbers 12, 21, and 29 had too thick the ferric acid-ized film, and were inferior in powdering nature.

[0057] Since the logarithm of the moisture pressure in a reducing zone and hydrogen content pressure was outside this invention, a ferric acid-ized film could not be returned enough, but powdering nature deteriorated, and the numbers 13, 22, and 30 became a rejection. Since the logarithm of the moisture pressure in a reducing zone and hydrogen content pressure was outside this invention, the outer oxide film of SiO<sub>2</sub> formed in the steel sheet surface, un-plating occurred, and the numbers 18, 26, and 33 became a rejection.

[0058]Each showed good plating nature except these.

[0059]

[Effect of the Invention]As stated above, the steel plate in this invention on the surface of Si content high intensity steel plate Zn-aluminum-Fe-alloy plating, Or in manufacturing Si content high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, if the corrosion resistance outstanding by performing Zn-aluminum-Mg-Fe-alloy plating can be acquired and the manufacturing method of this invention is followed, the manufacturing efficiency can be raised remarkably and the industrial meaning is large.

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-279412  
(P2001-279412A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 2 3 C 2/06		C 2 3 C 2/06	4 K 0 2 7
C 2 2 C 18/00		C 2 2 C 18/00	
38/00	3 0 1	38/00	3 0 1 T
38/02		38/02	
C 2 3 C 2/28		C 2 3 C 2/28	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-92234(P2000-92234)

(22)出願日 平成12年3月29日(2000.3.29)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 本田 和彦

君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君  
津製鐵所内

(72)発明者 高橋 彰

君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君  
津製鐵所内

(74)代理人 100105441

弁理士 田中 久喬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性の良好なS i 含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 新たな設備を設置することなく、めっき性が良好で且つ耐食性の優れた高S i 含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法の提供。

【解決手段】 S i O<sub>2</sub>の内部酸化状態にしたS i 含有量が0.4~2.0重量%の鋼板の表面に、Z n-A l-F e合金めっき、又は、Z n-A l-M g-F e合金めっきを形成する。S i O<sub>2</sub>の内部酸化の際には、鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9~1.2の雰囲気下で酸化し、次いで、還元帯において、S i 含有量(質量%) (C S i)・水分圧(P H<sub>2</sub>O)・水素分圧(P H<sub>2</sub>)が下記式を満たすように制御された雰囲気下で還元する。

$$-0.8 \leq \log (P H_2 O / P H_2) \leq 0.5 C S i - 3$$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板の表面に第1層としてSiO<sub>2</sub>の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下形成し、その上にAl:0.05～0.5質量%、Fe:7～15質量%、残部Zn及び不可避的不純物からなる合金化溶融亜鉛めっき層を形成させたことを特徴とする耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板の表面に第1層としてSiO<sub>2</sub>の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下形成し、その上にAl:0.05～0.5質量%、Mg:0.05～1.0質量%、Fe:7～15質量%、残部\*

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi-3 \quad \cdots (1)$$

ただし、CSiはSi含有量(質量%)

【請求項4】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板に溶融亜鉛めっきを施す際、該鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気にて酸化し、その後の還元帯における水分圧と水素分圧の対数log(PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>)が下式(1)を満たす雰囲気

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi-3 \quad \cdots (1)$$

ただし、CSiはSi含有量(質量%)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法に係わり、詳しくは、優れた耐食性を有し、種々の用途、例えば建材用や自動車用鋼板として適用できるめっき鋼板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】耐食性の良好なめっき鋼板として最も良く使用されるものに合金化溶融亜鉛めっき鋼板がある。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、鋼板を脱脂後に無酸化炉で予熱し、表面の清浄化及び材質確保のために還元炉にて還元焼鈍を行い、その後溶融亜鉛浴に浸漬し、付着量を制御した後に合金化処理を施すことによって製造される。このようにして製造されためっき鋼板は、耐食性及びめっき密着性等に優れることから自動車用鋼板や建材用鋼板として広く使用されている。

【0003】これらの鋼板のうち、高Si含有高強度鋼板はめっき性の不良が問題となる。めっき性の改善のために例えば、特開昭55-122865号公報には、無酸化炉において鋼表面に酸化膜の厚みが400～1000Åになるように酸化した後、水素を含む雰囲気下で焼鈍し、めっきする方法が開示されている。この方法は酸化帯で鉄酸化膜を積極的に生成させることでSi酸化物の生成を抑制し、めっき密着性を向上させることを目的としている。

【0004】しかしながら、この方法では鉄酸化膜の還★50

\* Zn及び不可避的不純物からなる合金化溶融亜鉛めっき層を形成させたことを特徴とする耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板に溶融亜鉛めっきを施す際、該鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気にて酸化し、その後の還元帯における水分圧と水素分圧の対数log(PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>)が下式(1)を満たす雰囲気にて還元した後、Al:0.05～0.25質量%を含有する亜鉛めっき浴にて溶融亜鉛めっきし、460～550℃で合金化処理を行うことを特徴とする請求項1記載の耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

※した後、Al:0.05～0.25質量%及びMg:

0.05～1.0質量%を含有する亜鉛めっき浴にて溶融亜鉛めっきし、460～550℃で合金化処理を行うことを特徴とする請求項2記載の耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

★元時間の制御は実際上困難であり、還元時間が長すぎるとSiの表面濃化を引き起こし、短すぎると鋼表面に鉄の酸化膜が残存するため、完全にめっき性不良を解消することはできず、また、完全にSi酸化物生成を抑制することができないという問題点を有している。この問題点を解決するために例えば、特開平2-38549号公報では、焼鈍前にプレめっきを施す方法が開示されている。しかしながらこの方法ではプレめっきの設備が必要となり、設置スペースがない場合は採用できず、またプレめっき設備設置による生産コスト上昇は避けられない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はプレめっき設備のような新たな設備を設置することなく、めっき性が良好で且つ耐食性の優れた高Si含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供すべくなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高強度鋼板のめっき処理について鋭意研究を重ねた結果、Siの表面濃化はSiO<sub>2</sub>の外部酸化膜に起因するため、還元雰囲気を適切に制御しSiO<sub>2</sub>を内部酸化状態にすることによって、めっき性不良を防止することができることを見出した。また、SiO<sub>2</sub>を内部酸化状態にしたSi含有高強度鋼板の表面にZn-Al-Fe合金めっき、または、Zn-Al-Mg-Fe合金めっきを形成することにより耐食性の良好なSi含有高強度溶融めっき鋼板を得られることを見出し、本発明を完成するに至っ

た。

【0007】即ち、本発明の要旨とするところは、以下の通りである。

【0008】(1) Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板の表面に第1層としてSiO<sub>2</sub>の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下形成し、その上にAl:0.05～0.5質量%、Fe:7～15質量%、残部Zn及び不可避的不純物から合金化溶融亜鉛めっき層を形成させたことを特徴とする耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0009】(2) Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板の表面に第1層としてSiO<sub>2</sub>の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下形成し、その上にAl:0.05～0.5質量%、\*

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi - 3 \quad \cdots (1)$$

ただし、CSiはSi含有量(質量%)

【0011】(4) Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板に溶融亜鉛めっきを施す際、該鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気にて酸化し、その後の還元帯における水分圧と水素分圧の対数log(PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>)が下式(1)を満たす雰囲気※

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi - 3 \quad \cdots (1)$$

ただし、CSiはSi含有量(質量%)

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0013】まず、本発明におけるSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とは、Siの含有量が0.4～2.0質量%である高強度鋼板上にZn-Al-Feめっき層を形成させたもの、または、Zn-Al-Mg-Feめ

【0014】本発明においてZn-Al-Feめっき層中のAlを0.05～0.5質量%に限定した理由は、0.05質量%未満だと合金化処理時にZn-Fe合金化が進み過ぎ、地鉄界面に脆い合金層が発達し過ぎることによってめっき密着性が劣化するためである。また、0.5質量%を超えるとFe-Al-Zn系バリア層が厚く形成され過ぎ、合金化処理時に合金化が進まず目的とする鉄含有量のめっきが得られないので上限を0.5質量%とした。

【0015】また、Zn-Al-Feめっき層中のFeを7～15質量%に限定した理由は、7質量%未満だとめっき表面に柔らかいZn-Fe合金が形成され、プレス成形性を劣化させるためであり、15質量%を超えると地鉄界面に脆い合金層が発達し過ぎることによってめっき密着性が劣化するためである。

【0016】次に、本発明においてZn-Al-Mg-Feめっき層中のAlを0.05～0.5質量%に限定した理由は、0.05質量%未満だと合金化処理時にZn-Fe合金化が進み過ぎ、地鉄界面に脆い合金層が発達★50

\*Mg:0.05～1.0質量%、Fe:7～15質量%、残部Zn及び不可避的不純物から合金化溶融亜鉛めっき層を形成させたことを特徴とする耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0010】(3) Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板に溶融亜鉛めっきを施す際、該鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気にて酸化し、その後の還元帯における水分圧と水素分圧の対数log(PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>)が下式(1)を満たす雰囲気※で還元した後、Al:0.05～0.25質量%を含有する亜鉛めっき浴にて溶融亜鉛めっきし、460～550℃で合金化処理を行うことを特徴とする前記(1)項記載の耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

※で還元した後、Al:0.05～0.25質量%及びMg:0.05～1.0質量%を含有する亜鉛めっき浴にて溶融亜鉛めっきし、460～550℃で合金化処理を行うことを特徴とする前記(2)項記載の耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

★達し過ぎることによってめっき密着性が劣化するためである。また、0.5質量%を超えるとFe-Al-Zn系バリア層が厚く形成され過ぎ、合金化処理時に合金化が進まず目的とする鉄含有量のめっきが得られないので上限を0.5質量%とした。

【0017】また、Zn-Al-Mg-Feめっき層中のMgを0.05～1.0質量%に限定した理由は、0.05質量%未満では塗装傷部の耐赤錆性の向上が見られず、1質量%を超えるとめっき浴中のドロスの発生量が大幅に増加し工業的に操業が困難になるためである。

【0018】また、Zn-Al-Feめっき層中のFeを7～15質量%に限定した理由は、7質量%未満だとめっき表面に柔らかいZn-Fe合金が形成され、プレス成形性を劣化させるためであり、15質量%を超えると地鉄界面に脆い合金層が発達し過ぎることによってめっき密着性が劣化するためである。

40 【0019】更に、本発明によるSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、高強度鋼板とめっき層との間にSiO<sub>2</sub>の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下に限定した理由は、3μmを超えるとSiO<sub>2</sub>の内部酸化物を含む層が脆くなり、めっき層が剥離し易くなるためである。

【0020】めっき不良の原因は、焼鈍中の還元帯内で鋼板表面に生成するSi酸化物である。本発明において、鋼中のSi含有量CSiを0.4～2.0質量%に限定した理由は、本発明によりSi酸化物の生成を抑制できる鋼中Si濃度は2.0質量%以下までの範囲であ

り、Si濃度が0.4質量%未満になると鋼板そのものが十分な強度を持つことができないためである。

【0021】本発明により高強度鋼板に溶融亜鉛めっきを行うためには、まず、連続式溶融めっきラインにおける酸化帯で鉄酸化膜を数千Å生成させる。鉄酸化膜中はSiが拡散し難いため、これによりSi酸化物の生成は抑制される。ただし、鉄酸化膜を形成せしめる時の酸化帯の燃焼空気比はSi酸化物の形成を抑制するに十分な鉄酸化膜を生成させるため0.9以上必要であり、0.9未満の場合は十分な鉄酸化膜を形成できない。また、燃焼空気比が1.2を超えると酸化帯内で形成される鉄酸化膜厚が厚すぎて、次の還元帯、及びめっき浴内で還元しきれなくなり、酸化膜層がめっき層の下に残るため、めっき密着性を阻害してしまう。従って、酸化帯の燃焼空気比は0.9～1.2の範囲に制御する必要がある。

【0022】次に、還元帯においては、水分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ が下式(1)を満たす雰囲気下で還元を行う必要がある。還元帯では、 $H_2$ を1～70質量%の範囲で含む $N_2$ ガスを用いる。また、水分圧と水素分圧( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ )は炉内に水蒸気を導入することにより制御する。

【0023】 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ を-0.8以下とした理由は、-0.8を超えると酸化帯で生成した鉄の酸化膜を還元できないためである。一方、 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ を0.5CSI-3以上とした理由は、0.5CSI-3未満ではSiの外部酸化が起これ、鋼板表面に $SiO_2$ の外部酸化膜を形成し、めっき不良を起こすためである。即ち、還元帯は鉄の酸化膜を還元し、 $SiO_2$ を内部酸化状態にする雰囲気にする必要がある。ここで、Siの内部酸化とは鋼板内に拡散した酸素が合金の表層付近でSiと反応して酸化物を析出する現象である。内部酸化現象は、酸素の内方への拡散速度がSiの外方への拡散速度よりはるかに速い場合、即ち、雰囲気中の酸素ポテンシャルが比較的高いか若しくはSiの濃度が低い場合に起こる。この時Siは殆ど動かず、その場で酸化されるため、めっき不良の原因である鋼板表面へのSi濃化を防ぐことができる。

【0024】めっき浴中のAlの下限を0.05質量%としたのは、これ未満だと合金化処理時においてZn-Fe合金化が進み過ぎ、地鉄界面に脆い合金層が発達し\*

\*過ぎてめっき密着性が劣化するためである。Alの上限を0.25質量%としたのは0.25質量%を超えるとめっき時にFe-Al-Zn系バリア層が形成され易く、合金化処理時において合金化が進まないためである。

【0025】また、めっき浴中に更にMgを含有させる場合において、Mgの下限を0.05質量%としたのは、合金化促進効果と共に塗装傷部の耐赤錆性が向上する効果も認められるためである。上限を1質量%としたのは、これを超えるとめっき浴中のドロスの発生量が大幅に増加し操業性を著しく悪化させるためである。

【0026】また、更に、本発明で使用されるめっき浴中には通常微量元素として添加されるNi、Sb、Pb、Fe等を含んでいても、本発明の効果に特に影響はない。

【0027】合金化処理温度は460～550℃の範囲で行うのが最適である。460℃未満では合金化が進みにくく、550℃を超えると合金化が進み過ぎ、地鉄界面合金層が発達し過ぎてめっき密着性が劣化する。合金化時間については特に定めないが、合金化温度とのバランスで決まり、通常10～40秒の範囲が実際の操業上適切である。めっき付着量についても、特に定めないが、耐食性の観点からは $10g/m^2$ 以上が好ましく、加工性の観点からは $150g/m^2$ 以下であることが望ましい。尚、下地のSi含有鋼強度鋼板としては、熱延鋼板、冷延鋼板共にしようにでき、また、通常の極低炭素系のTi、Nb、Bなどを更に添加した高張力鋼板にも本発明は適用できる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下に実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。

【0029】(実施例1)表1に示す供試材を連続式溶融亜鉛めっきラインの前処理炉にて焼鈍を行い、表2に示すめっき処理を行った。この前処理炉の酸化帯の燃焼空気比は0.95に調節し、還元帯は水素を10質量%含む窒素ガスに水蒸気を導入し水分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ が-1～-3になるように調節した。

【0030】

【表1】

鋼板 記号	鋼板 種類	化学成分 (mass%)								備考
		C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	
鋼板A	冷延鋼板	0.0018	0.02	0.04	0.016	0.008	0.038	0.003	0.004	Siが本発明範囲外
鋼板B	冷延鋼板	0.072	0.4	0.82	0.01	0.006	0.071	0.062	-	
鋼板C	冷延鋼板	0.005	0.85	0.74	0.012	0.019	0.075	0.058	0.016	
鋼板D	冷延鋼板	0.02	1.62	1.81	0.005	0.003	0.048	0.034	-	
鋼板E	冷延鋼板	0.084	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.018	0.017	
鋼板F	熱延鋼板	0.077	1.47	1.69	0.011	0.002	0.054	0.002	-	

下線付きは本発明範囲外

【0031】

\* \* 【表2】

番号	鋼板 記号	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 log (PH <sub>2</sub> O/PH <sub>2</sub> )	めっき層 (mass%)			内部酸化層 厚さ	めっき 密着性	T S	備 考
1	鋼板A	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	不合 格	比較例
2	鋼板A	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	不合 格	比較例
3	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
4	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
5	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
6	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
7	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
8	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
9	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
10	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
11	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
12	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
13	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
14	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
15	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
16	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
17	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5μm	不合 格	合 格	比較例
18	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5μm	不合 格	合 格	比較例
19	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
20	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
21	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
22	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
23	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
24	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
25	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5μm	不合 格	合 格	比較例
26	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5μm	不合 格	合 格	比較例
27	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
28	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
29	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
30	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
31	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
32	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
33	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5μm	不合 格	合 格	比較例
34	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5μm	不合 格	合 格	比較例

下線付きは本発明範囲外

【0032】溶融亜鉛めっきは、めっき浴温460℃、Alを含有する、またはAl及びMgを含有する溶融亜鉛めっき浴でめっきし、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を60g/m<sup>2</sup>に調整した。その後、460～550℃の合金化炉で合金化処理を行い、得られためっき鋼板のめっき密着性を評価した。

【0033】めっき密着性は、パウダリングを検査し、その剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。鋼板の強度試験は、JIS Z 2201に準じて行い、350MPa以上の引っ張り強度を合格とした。評価結果を表2に示す。

【0034】番号1、2は鋼板AのSi含有量が本発明の範囲外であるため強度が不合格となった。番号17、※

※18、25、26、33及び34は内部酸化層の厚さが本発明範囲外となりめっき密着性が劣っている例で、これら以外はいずれも、めっき密着性、強度共に良好な結果となった。

【0035】(実施例2)表1に示す供試材を連続式溶融亜鉛めっきラインの前処理炉にて焼鈍を行い、表3に示すめっき処理を行った。この前処理炉の酸化帯の燃焼空気比は1.05に調節し、還元帯は水素を10質量%含む窒素ガスに水蒸気を導入し水分圧と水素分圧の対数log(PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>)が-1.2になるように調節した。

【0036】  
【表3】

番号	鋼板 記号	酸化率 燃焼空気比	還元率 log(PH <sub>2</sub> O/P <sub>H<sub>2</sub></sub> )	めっき層(mass%)		プレス 成形性	めっき 密着性	T S	備 考
				Al	Fe				
1	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	8	合格	合格	不合格	比較例
2	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	不合格	比較例
3	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	12	合格	合格	不合格	比較例
4	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
5	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
6	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
7	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
8	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
9	鋼板 B	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
10	鋼板 B	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
11	鋼板 B	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
12	鋼板 B	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
13	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
14	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
15	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
16	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
17	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
18	鋼板 C	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
19	鋼板 C	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
20	鋼板 C	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
21	鋼板 C	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
22	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
23	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
24	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
25	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
26	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
27	鋼板 D	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
28	鋼板 D	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
29	鋼板 D	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
30	鋼板 D	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
31	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
32	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
33	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
34	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
35	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
36	鋼板 E	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
37	鋼板 E	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
38	鋼板 E	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
39	鋼板 E	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
40	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
41	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
42	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
43	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
44	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
45	鋼板 F	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
46	鋼板 F	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
47	鋼板 F	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
48	鋼板 F	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例

下線付きは本発明範囲外

【0037】溶融亜鉛めっきは、めっき浴温460℃、Alを含有する溶融亜鉛めっき浴でめっきし、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を60g/m<sup>2</sup>に調整した。その後、460～550℃の合金化炉で合金化処理を行い、得られためっき鋼板のプレス成形性とめっき密着性を評価した。

【0038】プレス成形性は、プレス加工におけるめっきのかじりを調べるため、ビード引き抜き試験を行った。試験条件を以下に示す。

- ①サンプル引き抜き巾：30mm
- ②金型：片側がφ4mm円筒、反対側は平板
- ③押し付け荷重：500kg
- ④引き抜き速度：200mm/min
- ⑤塗油：防錆油塗布

【0039】プレス成形性の評価は、かじりが発生し試験片が破断したものを不合格、引き抜けたものを合格と\*

した。めっき密着性は、パウダリング性を検査し、その剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。鋼板の強度は、JIS Z 2201に準じて行い、350MPa以上の引っ張り強度を合格とした。評価結果を表3に示す。

40 【0040】番号1～3は鋼板AのSi含有量が本発明範囲外であるため、強度が不足し不合格となった。

【0041】番号4、13、22、31、及び40はめっき層中のFe含有量が本発明範囲外でプレス成形性に劣っている。番号8、17、26、35、及び44はめっき層中のFe含有量が本発明範囲外でめっき密着性が劣っている。

【0042】番号9、18、27、36、及び45はめっき層中のAl含有量が本発明範囲外でめっき密着性が劣っている。番号12、21、30、39、及び48はめっき層中のAl含有量とFe含有量が本発明範囲外で

プレス成形性に劣っている。

【0043】これら以外はいずれも、プレス成形性、めっき密着性、強度共に良好な結果となった。

【0044】（実施例3）表1に示す供試材を連続式溶融亜鉛めっきラインの前処理炉にて焼鈍を行い、表4に示すめっき処理を行った。この前処理炉の酸化帯の燃焼\*

\* 空気比は1.05に調節し、還元帯は水素を10質量%含む窒素ガスに水蒸気を導入し水分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ が-1.2になるように調節した。

【0045】

【表4】

番号	鋼板記号	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$	めっき層(mass%)			プレス 成形性	めっき 密着性	耐食性	TS	備考
				Al	Mg	Fe					
1	鋼板A	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	不合格	比較例
2	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
3	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
4	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
5	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
6	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
7	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
8	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
9	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
10	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
11	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
12	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
13	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
14	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
15	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
16	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
17	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
18	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
19	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
20	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
21	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
22	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
23	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
24	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
25	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
26	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例

下線付きは本発明範囲外

【0046】溶融亜鉛めっきは、めっき浴温460℃、Alを含有する、またはAl及びMgを含有する溶融亜鉛めっき浴でめっきし、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を60g/m<sup>2</sup>に調整した。その後、460～

550℃の合金化炉で合金化処理を行い、得られためっき鋼板のプレス成形性とめっき密着性を評価した。

- 【0047】プレス成形性は、プレス加工におけるめっきのかじりを調べるため、ビード引き抜き試験を行った。試験条件を以下に示す。
- ①サンプル引き抜き巾：30mm
  - ②金型：片側がφ4mm円筒、反対側は平板
  - ③押し付け荷重：500kg
  - ④引き抜き速度：200mm/min
  - ⑤塗油：防錆油塗布

【0048】プレス成形性の評価は、かじりが発生し試験片が破断したものを不合格、引き抜けたものを合格とした。めっき密着性は、パウダリング性を検査し、その剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。

【0049】耐食性は、150×70mmに切断し自動車用の電着塗装、静電塗装をそれぞれ20μm、80μm行なったサンプルを用意し、カッターでクロスカットを付与した後、CCT30サイクル後の赤錆発生状況を以下に示す評価で評価した。

【0050】CCTは、SST2hr→乾燥4hr→湿※50

※潤2hrを1サイクルとした。評価は△以上を合格とした。

【0051】（赤錆発生状況）

◎：赤錆発生5%未満

○：赤錆発生5%以上10%未満

△：赤錆発生10%以上30%未満

×：30%以上

【0052】鋼板の強度は、JIS Z 2201に準じて行い、350MPa以上の引っ張り強度を合格とした。評価結果を表4に示す。

【0053】番号1は鋼板AのSi含有量が本発明範囲外であるため、強度が不足し不合格となった。本発明では、めっき層中にMgを添加することにより塗装傷部の耐赤錆性が向上した。

【0054】（実施例4）連続式溶融めっきラインを使用し、表5に示す条件で冷延鋼板または熱延鋼板にめっきした時のめっき性を評価した。めっき性の評価は、製品にめっき等のめっき不良が発生した場合、または製品のパウダリング性を検査し、その剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。パウダリング性は、めっき鋼板にテープを貼り付けた後、180度折り曲げ、曲げ戻してテープをはがし、テープに付着しためっきの巾を剥離巾として評価した。結果を表5に示す。

【0055】

【表5】

番号	鋼板種類	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 $\log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$	鋼板中 Si含有量	めっき浴(mass%)		評価	備考
					Al濃度	Mg濃度		
1	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
2	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.6%	0.1	-	合格	本発明例
3	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.8%	0.1	-	合格	本発明例
4	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.5%	0.1	-	合格	本発明例
5	冷延鋼板	1.05	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
6	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
7	冷延鋼板	0.8	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
8	冷延鋼板	0.9	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
9	冷延鋼板	1	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
10	冷延鋼板	1.1	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
11	冷延鋼板	1.2	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
12	冷延鋼板	1.5	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
13	冷延鋼板	1.05	-0.6	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
14	冷延鋼板	1.05	-0.8	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
15	冷延鋼板	1.05	-1.0	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
16	冷延鋼板	1.05	-1.5	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
17	冷延鋼板	1.05	-2.0	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
18	冷延鋼板	1.05	-2.6	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
19	冷延鋼板	0.9	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
20	冷延鋼板	1.2	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
21	冷延鋼板	1.5	-1.2	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
22	冷延鋼板	1.05	-0.6	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
23	冷延鋼板	1.05	-0.8	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
24	冷延鋼板	1.05	-2.0	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
25	冷延鋼板	1.05	-3.0	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
26	冷延鋼板	1.05	-3.2	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
27	冷延鋼板	0.9	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
28	冷延鋼板	1.2	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
29	冷延鋼板	1.5	-1.2	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
30	冷延鋼板	1.05	-0.6	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
31	冷延鋼板	1.05	-0.8	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
32	冷延鋼板	1.05	-2.0	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
33	冷延鋼板	1.05	-2.2	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
34	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.02	-	不合格	比較例
35	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.05	-	合格	本発明例
36	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.2	-	合格	本発明例
37	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.25	-	合格	本発明例
38	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.3	-	不合格	比較例
39	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	0.1	合格	本発明例
40	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	0.5	合格	本発明例
41	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	1	合格	本発明例
42	熱延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	-	合格	本発明例

下線付きは本発明範囲外

【0056】番号7は酸化帯における燃焼空気比が本発明範囲外であるため十分な鉄酸化膜を形成できず、不めっきが発生し不合格となった。番号12、21、及び29は燃焼空気比が本発明範囲外であるため鉄酸化膜が厚すぎてパウダリング性が劣っていた。

【0057】番号13、22、及び30は還元帯における水分圧と水素分圧の対数が本発明外であるため鉄酸化膜を十分還元できず、パウダリング性が劣化し不合格となった。番号18、26、及び33は還元帯における水分圧と水素分圧の対数が本発明外であるため鋼板表面に $\text{SiO}_2$ の外部酸化膜が形成し、不めっきが発生して不

\* 合格となった。

【0058】これら以外はいずれも、良好なめっき性を示した。

【0059】

【発明の効果】以上述べたように、本発明における鋼板は、Si含有高強度鋼板の表面にZn-Al-Fe合金めっき、またはZn-Al-Mg-Fe合金めっきを施すことにより優れた耐食性を得ることができ、また、本発明の製造方法に従うと、Si含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するにあたり、その製造効率を著しく向上させることができ、その工業的意義は大きい。



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C	2/40	C 2 3 C	2/40
(72)発明者 畑中 英利		(72)発明者 近藤 泰光	
君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社君		富津市新富 20 - 1 新日本製鐵株式会社技	
津製鐵所内		術開発本部内	
		F ターム (参考)	4K027 AA02 AA23 AB05 AB26 AB28
			AB42 AB44 AC12 AC73 AE03
			AE12 AE27 AE33 AE34

**PAT-NO:** JP02001279412A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2001279412 A  
**TITLE:** Si-CONTAINING GALVANIZED HIGH  
STRENGTH STEEL SHEET HAVING  
GOOD CORROSION RESISTANCE  
AND ITS MANUFACTURING  
METHOD  
**PUBN-DATE:** October 10, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
HONDA, KAZUHIKO	N/A
TAKAHASHI, AKIRA	N/A
HATANAKA, HIDETOSHI	N/A
KONDO, YASUMITSU	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
NIPPON STEEL CORP	N/A

**APPL-NO:** JP2000092234  
**APPL-DATE:** March 29, 2000

**INT-CL (IPC):** C23C002/06 , C22C018/00 , C22C038/00 , C22C038/02 ,  
C23C002/28 , C23C002/40

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high Si-containing high

strength galvanized steel sheet having good a coating property and an excellent corrosion resistance without requiring new equipments, and its manufacturing method.

SOLUTION: A Zn-Al-Fe alloy plating or a Zn-Al-Mg-Fe alloy plating is formed on the surface of a steel sheet containing 0.4-2.0 wt.% Si which is the oxidized state (SiO<sub>2</sub>) in the inner sheet. The inner SiO<sub>2</sub> is produced at the time, the steel sheet is oxidized under atmosphere having 0.9-1.2 fuel/air ratio in the oxidizing zone, and successively is reduced in the reducing zone, under an atmosphere controlled where the Si content (mass %) (CSi), a water partial pressure (PH<sub>2</sub>O) and a hydrogen partial pressure (PH<sub>2</sub>) satisfy the following inequality.  $-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq -0.5CSi - 3$ .

COPYRIGHT: (C)2001,JPO